

## \* NOTICES \*

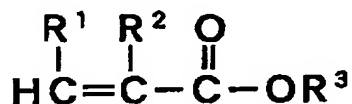
JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

## [Claim(s)]

[Claim 1] (1) the organic liquefied matter and (2) -- the polymer particle A which does not dissolve in the organic liquefied matter concerned, and (3) -- the binder constituent for rechargeable lithium-ion battery electrodes containing the polymer B which has the structural unit of the ethylene nature unsaturated-carboxylic-acid ester origin expressed with the following type I which dissolves in the organic liquefied matter concerned.



Formula I :

(In Formula I, R1 is hydrogen, a methyl group, or a carboxyl group, R2 is hydrogen, a methyl group, or a carboxymethyl radical, and R3 is the alkyl group which may have a substituent.)

[Claim 2] A binder constituent given in the claim 1 in which the polymer particle A has the mean particle diameter of 0.005-1,000 micrometers.

[Claim 3] A binder constituent given in the claims 1 or 2 in which the polymer particle A has 50% or more of gel contents.

[Claim 4] A binder constituent given in either of the claims 1-3 whose polymers B are copolymers which have 50 - 90 % of the weight of structural units of the ethylene nature unsaturated-carboxylic-acid ester origin and 50 - 10 % of the weight of structural units of the polar monomer origin expressed with Formula I.

[Claim 5] A binder constituent given in either of the claims 1-4 hydrogen or a methyl group, and whose R3 hydrogen and R2 are the alkyl groups of carbon numbers 1-12 in Formula I for R1.

[Claim 6] A binder constituent given in either of the claims 1-5 whose weight average molecular weight (Mw) of Polymer B is 10,000-3,000,000.

[Claim 7] A binder constituent given in either of the claims 1-6 whose glass transition temperature (Tg) of Polymer B is 50-300 degrees C.

[Claim 8] A binder constituent given in either of the claims 1-7 whose boiling points in the ordinary pressure of the organic liquefied matter are 80 degrees C - 300 degrees C.

[Claim 9] A binder constituent given in either of the claims 1-8 whose weight ratios (A/B) of the polymer particle A and Polymer B the sum density of the polymer particle A and polymer B both is 0.1 - 70 % of the weight based on binder constituent weight, and are 99 / 1 - 20/80.

[Claim 10] The slurry for rechargeable lithium-ion battery electrodes which contains the binder constituent and active material of a publication in either of the claims 1-9.

[Claim 11] A slurry given in the claim 10 it is 1 to 1,000 times whose amount of an active material of this on weight criteria to the sum total weight of the polymer particle A and Polymer B.

[Claim 12] The electrode for rechargeable lithium-ion batteries manufactured by claims 10 or 11 using the slurry of a publication.

[Claim 13] The rechargeable lithium-ion battery which has the electrode of a publication in either [ at least ] a positive electrode or a negative electrode at a claim 12.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

# 再公表特許 (A 1)

(11)国際公開番号

WO 0 1 / 0 2 9 9 1 7

発行日 平成15年 5 月13日 (2003. 5. 13)

(43)国際公開日 平成13年 4 月26日 (2001. 4. 26)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 4/62

H 0 1 M 4/62

Z

4/02

4/02

B

10/40

10/40

Z

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 24 頁)

出願番号 特願2001-531164( P2001-531164)

(21)国際出願番号 P C T / J P 0 0 / 0 7 2 0 2

(22)国際出願日 平成12年10月18日 (2000. 10. 18)

(31)優先権主張番号 特願平11-295156

(32)優先日 平成11年10月18日 (1999. 10. 18)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(81)指定国 E P (A T, B E, C H, C Y, D E, D K, E S, F I, F R, G B, G R, I E, I T, L U, M C, N L, P T, S E), J P, K R, U S

(71)出願人 日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号

(72)発明者 前田 耕一郎

東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号 日  
本ゼオン株式会社内

(72)発明者 中山 昭

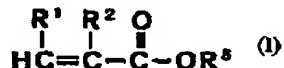
神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目 2 番 1 号  
日本ゼオン株式会社 総合開発センター  
内

(74)代理人 弁理士 内田 幸男

(54)【発明の名称】 リチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物、およびその利用

(57)【要約】

(1) 有機液状物質と、(2) 当該有機液状物質に溶解しないポリマー粒子 A と、(3) 当該有機液状物質に溶解する、下記式 I で表わされるエチレン性不飽和カルボン酸エステル由来の構造単位を有するポリマー B とを含有するバインダー組成物。式 I :

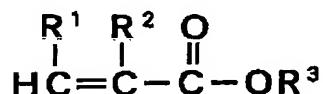


(R<sup>1</sup> は H、-CH<sub>3</sub> または -COOH であり、R<sup>2</sup> は H、-CH<sub>3</sub> または -CH<sub>2</sub>・COOH であり、R<sup>3</sup> は置換基をもっているもよいアルキル基である。) このバインダー組成物を用いれば平滑度の高い電極を製造することができ、さらに、この電極を用いて充放電特性に優れたリチウムイオン二次電池を製造することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (1) 有機液状物質と、(2) 当該有機液状物質に溶解しないポリマー粒子 A と、(3) 当該有機液状物質に溶解する、下記式 I で表わされるエチレン性不飽和カルボン酸エステル由来の構造単位を有するポリマー B とを含有するリチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物。

式 I :



(式 I において、 $\text{R}^1$  は水素、メチル基またはカルボキシ基であり、 $\text{R}^2$  は水素、メチル基またはカルボキシメチル基であり、 $\text{R}^3$  は置換基をもっているもよいアルキル基である。)

【請求項 2】 ポリマー粒子 A が平均粒子径  $0.005 \sim 1,000 \mu\text{m}$  を有する請求の範囲 1 に記載のバインダー組成物。

【請求項 3】 ポリマー粒子 A がゲル含量 50% 以上を有する請求の範囲 1 または 2 に記載のバインダー組成物。

【請求項 4】 ポリマー B が式 I で表わされるエチレン性不飽和カルボン酸エステル由来の構造単位 50～90 重量% と極性モノマー由来の構造単位 50～10 重量% とを有するコポリマーである請求の範囲 1～3 のいずれかに記載のバインダー組成物。

【請求項 5】 式 I において、 $\text{R}^1$  が水素、 $\text{R}^2$  が水素またはメチル基、 $\text{R}^3$  が炭素数 1～12 のアルキル基である請求の範囲 1～4 のいずれかに記載のバインダー組成物。

【請求項 6】 ポリマー B の重量平均分子量 ( $M_w$ ) が  $10,000 \sim 3,000,000$  である請求の範囲 1～5 のいずれかに記載のバインダー組成物。

【請求項 7】 ポリマー B のガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $50 \sim 300^\circ\text{C}$  である請求の範囲 1～6 のいずれかに記載のバインダー組成物。

【請求項 8】 有機液状物質の常圧における沸点が  $80^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$  である請求の範囲 1～7 のいずれかに記載のバインダー組成物。

【請求項 9】 ポリマー粒子 A とポリマー B 両者の合計濃度が、バインダー組成

物重量に基づき、0.1～70重量%であり、ポリマー粒子AとポリマーBとの重量比(A/B)が99/1～20/80である請求の範囲1～8のいずれかに記載のバインダー組成物。

【請求項10】 請求の範囲1～9のいずれかに記載のバインダー組成物と活物質とを含有するリチウムイオン二次電池電極用スラリー。

【請求項11】 活物質の量がポリマー粒子AとポリマーBとの合計重量に対して重量基準で1～1,000倍である請求の範囲10に記載のスラリー。

【請求項12】 請求の範囲10または11に記載のスラリーを用いて製造されたりチウムイオン二次電池用電極。

【請求項13】 正極および負極の少なくとも一方に、請求の範囲12に記載の電極を有するリチウムイオン二次電池。

**【発明の詳細な説明】****技術分野**

本発明はリチウムイオン二次電池電極に用いられるバインダー組成物、およびその利用に関する。さらに詳しくは、平滑度の高い電極を製造することができ、さらに充放電特性に優れたリチウムイオン二次電池を製造することができる電極用バインダー組成物、該バインダー組成物を含むスラリー、該スラリーから製造される電極、および該電極を具えたリチウムイオン二次電池に関する。

**背景技術**

近年、ノート型パソコン、携帯電話、PDAなどの携帯端末の普及が著しい。これら携帯端末の電源に用いられている二次電池には、リチウムイオン二次電池（以下、単に「電池」ということがある）が多用されている。携帯端末は、より快適な携帯性を求め、小型化、薄型化、軽量化、高性能化が急速に進んだ。その結果、携帯端末は様々な場で利用されている。携帯端末の利用範囲の増大に伴って、電池に対しても、携帯端末に対するのと同様に小型化、薄型化、軽量化、高性能化が要求されている。

こうした電池の性能向上のために、電極、電解液、その他の電池部材の改良が検討されている。とりわけ、電極については、活物質や集電体そのものの検討の他、活物質を集電体に保持するためのバインダーとして用いるポリマーに関する検討もなされている。通常、このバインダーを水や有機液状物質と混合してバインダー組成物となし、当該組成物と活物質および必要に応じて導電性材料などを混合してスラリーとなし、これを集電体に塗布、乾燥して電極が製造される。

例えば、良好な充放電容量保持率を有する二次電池を与える電極を製造するために、有機分散媒にポリマーを分散したバインダー組成物が提案されている（WO98/14519号公報）。ここで提案されたバインダー組成物を集電体に塗布して得られる塗膜は、平滑性に劣るという問題があり、ノート型パソコンをはじめとする長時間の使用が要求される高容量の二次電池用バインダーとしては必ずしも十分とはいえない。

また、上述したような有機分散媒にポリマーを分散したバインダー組成物にセルロース系化合物を混合することが提案されている（特開平10-270046

号公報)。しかしながら、セルロース系化合物は、その構造や重合度により有機分散媒への溶解性が異なり、電池の設計変更に対応したバインダー選択の自由度が低かった。

#### 発明の開示

そこで本発明者らは、年々高まる電池性能への要求に応えるべく、鋭意検討した結果、特定のアクリル系ポリマーを、ポリマー粒子の有機溶媒分散体に添加すると、高い表面平滑性を有する電極を与えることのできるバインダー組成物となることを見だし、本発明を完成するに至った。

本発明によれば、第一に、(1) 有機液状物質と、(2) 当該有機液状物質に溶解しないポリマー粒子 A と、(3) 当該有機液状物質に溶解する、下記一般式 I :



(式 I において、 $\text{R}^1$  は水素、メチル基またはカルボキシ基であり、 $\text{R}^2$  は水素、メチル基またはカルボキシメチル基であり、 $\text{R}^3$  は置換基をもっているよいアルキル基である。) で表わされるエチレン性不飽和カルボン酸エステル由来の構造単位を有するポリマー B とを含有するリチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物が提供され；

第二に、当該バインダー組成物と活物質とを含有するリチウムイオン二次電池電極用スラリーが提供され；

第三に、当該スラリーを用いて製造されたリチウムイオン二次電池用電極が提供され；

第四に、正極および負極の少くとも一方に、当該電極を有するリチウムイオン二次電池が提供される。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明のリチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物、スラリー、電極およびリチウムイオン二次電池について、順を追って詳述する。

##### ポリマー粒子 A

ポリマー粒子 A を構成するポリマーは、バインダー組成物中の有機液状物質に

溶解しないものである。従って、使用されるポリマー粒子Aは、有機液状物質の種類に依存して変るが、その具体例としては、ポリブタジエン、ポリイソプレン、イソプレンーイソブチレン共重合体、スチレンー1, 3-ブタジエン共重合体、スチレンーイソプレン共重合体、1, 3-ブタジエンーイソプレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンー1, 3-ブタジエンーイソプレン共重合体、1, 3-ブタジエンーアクリロニトリル共重合体、スチレンーアクリロニトリルー1, 3-ブタジエンーメタクリル酸メチル共重合体、スチレンーアクリロニトリルー1, 3-ブタジエンーイタコン酸共重合体、スチレンーアクリロニトリルー1, 3-ブタジエンーメタクリル酸メチルーフマル酸共重合体、スチレンー1, 3-ブタジエンーイタコン酸ーメタクリル酸メチルーフマル酸共重合体、アクリロニトリルー1, 3-ブタジエンーメタクリル酸ーメタクリル酸メチル共重合体、スチレンー1, 3-ブタジエンーイタコン酸ーメタクリル酸メチルーフマル酸共重合体、アクリロニトリル共重合体、スチレンーアクリロニトリルー1, 3-ブタジエンーメタクリル酸メチルーフマル酸共重合体などのジエン系ポリマー；スチレンーアクリル酸n-ブチルーイタコン酸ーメタクリル酸メチルーフマル酸共重合体、スチレンーアクリル酸n-ブチルーイタコン酸ーメタクリル酸メチルーフマル酸共重合体などのスチレン系ポリマー；および、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリエチルアクリレート、ポリブチルアクリレート、アクリル酸2-エチルヘキシルーアクリロニトリル共重合体、アクリル酸2-エチルヘキシルーアクリル酸メチルーフマル酸共重合体、アクリル酸2-エチルヘキシルーアクリル酸メチルーフマル酸共重合体などの（メタ）アクリル酸エステル系ポリマー；ならびにこれらの架橋物が挙げられる。

これらの中でも、共役ジエン系モノマーおよび（メタ）アクリル酸エステル系モノマーの単独重合体または共重合体、ならびに共役ジエン系モノマーおよび（メタ）アクリル酸エステル系モノマーを主成分とする共重合可能なモノマーとの共重合体などが好ましい例として挙げられる。さらに、これらのポリマーの粒子形状となったものの外層に、（メタ）アクリル酸系モノマーもしくは（メタ）アクリル酸エステル系モノマーの単独重合体または共重合体、（メタ）アクリル酸系モノマーもしくは（メタ）アクリル酸エステル系モノマーと共重合可能なモノ

マーとの共重合体、などのポリマー層が形成された複合ポリマー（複合構造としては、例えば、コアシェル構造、複合構造、局在構造、だるま状構造、いいだこ状構造、ラズベリー状構造、多粒子複合構造などと言われる構造〔「接着」34巻1号、13～23頁、特に17頁、図6に記載されている〕を有するもの）の粒子が特に好ましい例として挙げられる。

本発明で用いるポリマー粒子Aの形状については特に制限はないが、その平均粒子径は、通常0.005～1,000 $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.01～100 $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは0.05～10 $\mu\text{m}$ である。粒子径が大きすぎると電池用バインダーとして使用する場合に、電極活物質と接触しにくくなり、電極の内部抵抗が増加する。粒子径が小さすぎると、活物質の細孔に入り込むため、必要なバインダーの量が多くなりすぎる。

本発明で用いるポリマー粒子Aのゲル含量は、通常50%以上、好ましくは75%以上、より好ましくは80%以上である。なお、ここでいう「ゲル含量」は電解液不溶分として算出される（ゲル含量の測定法は後記）。ゲル含量はポリマー粒子の架橋度合を示すものであって、ゲル含量が50%より少ないと、有機液状物質に溶解する場合があります好ましくない。また、集電体に塗布した後、集電体表面で広がり活物質の表面を被覆し、活物質の電気容量に寄与する部分を小さくするので好ましくない。

上述したポリマー粒子Aをゲル化させるためには通常、架橋が必要である。架橋は熱、光、放射線、電子線などによる自己架橋であってもよいし、架橋剤を用いて架橋構造を導入するものであってもよく、またこれらの組み合わせであってもよい。

架橋剤としては、ベンゾイルペルオキシド、ジクロルベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチルー2,5-ジ（ペルオキシドベンゾエート）ヘキシン-3,1,4-ビス（tert-ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチルペルアセテート、2,5-ジメチルー2,5-ジ（tert-ブチルペルオキシ）ヘキシン-3,2,5-ジメチルー2,5-ジ（tert-ブチルペルオキシ）ヘキサン、tert-ブチルペルベンゾエート、tert-



ブチルペルフェニルアセテート、tert-ブチルペルイソブチレート、tert-ブチルペルsec-オクトエート、tert-ブチルペルピバレート、クミルペルピバレート、tert-ブチルペルジエチルアセテートなどのパーオキサイド系架橋剤；アゾビスイソブチロニトリル、ジメチルアゾイソブチレートなどのアゾ化合物；エチレンジグリコールジメタクリレート、ジエチレンジグリコールジメタクリレートなどのジメタクリレート化合物；トリメチロールプロパントリメタクリレートなどのトリメタクリレート化合物；ポリエチレンジグリコールジアクリレート、1,3-ブチレンジグリコールジアクリレートなどのジアクリレート化合物；トリメチロールプロパントリアクリレートなどのトリアクリレート化合物；ジビニルベンゼンなどのジビニル化合物；などの架橋性モノマーが例示される。これらの中でも、エチレンジグリコールジメタクリレートなどのジメタクリレート化合物、およびジビニルベンゼンなどのジビニル化合物などの架橋性モノマーが好ましい。

#### ポリマーB

本発明で用いる有機液状物質に可溶なポリマーBは、前記式Iで表わされるエチレン性不飽和カルボン酸エステルモノマーを重合してなるポリマーであって、バインダー組成物中の有機液状物質に可溶であり、電解液に対して反応性を示さず、かつ溶解しないことが必要である。

好ましいポリマーBは、前記式Iで表わされるエチレン性不飽和カルボン酸エステルモノマー由来の構造単位50～90重量%と、極性モノマー由来の構造単位50～10重量%とを有するコポリマーである。

ここで、式Iにおいて、 $R^1$ は水素、メチル基またはカルボキシ基、好ましくは水素であり、 $R^2$ は水素、メチル基またはカルボキシメチル基、好ましくは水素またはメチル基であり、 $R^3$ は置換基をもっているもよいアルキル基、好ましくは置換基をもたない炭素数1～12、より好ましくは炭素数1～8のアルキル基である。 $R^3$ がもっているもよい置換基としては、例えば、ヒドロキシ基、ジエチルアミノ基などのアミノ基、メトキシポリエチレン基などが挙げられる。

式Iで表わされるエチレン性不飽和カルボン酸エステルモノマーの具体例とし

ては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-アミル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸ラウリルなどのアクリル酸アルキルエステルおよび置換アルキルエステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-アミル、メタクリル酸イソアミル、メタクリル酸n-ヘキシル、メタクリル2-エチルヘキシル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ラウリルなどのメタクリル酸アルキルエステルおよび置換アルキルエステル；クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、クロトン酸プロピル、クロトン酸ブチル、クロトン酸イソブチル、クロトン酸n-アミル、クロトン酸イソアミル、クロトン酸n-ヘキシル、クロトン2-エチルヘキシル、クロトン酸ヒドロキシプロピルなどのクロトン酸アルキルエステルおよび置換アルキルエステル；メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルなどのアミノ基含有メタクリル酸エステル；メトキシポリエチレングリコールモノメタクリル酸エステルなどのアルコキシ基含有メタクリル酸エステル；マレイン酸モノオクチル、マレイン酸モノブチル、イタコン酸モノオクチルなどの不飽和ジカルボン酸モノエステルなどが挙げられる。これらの中でも、アルキル部分の炭素数が1～12、特に1～8である（メタ）アクリル酸アルキルエステルが好ましく、メタクリル酸メチルおよびメタクリル酸エチルが特に好ましい。

極性モノマーは、スラリーに用いられる有機液状物質にポリマーBを溶解させるため、および、ポリマーBのT<sub>g</sub>を高めるために、式Iで表わされるエチレン性不飽和カルボン酸エステルモノマーに共重合される。ここで、極性モノマーはポリマーにエステル基以外の極性基を与えるモノマーであれば主鎖に極性基をもつものでも側鎖に極性基をもつものでもよい。極性モノマーとしては、例えば、エチレン性不飽和カルボン酸モノマー、アクリルアミドモノマー、メタクリルアミドモノマー、グリシジル基含有モノマー、スルホン酸基含有モノマー、不飽和ニトリルモノマーなどが挙げられる。

エチレン性不飽和カルボン酸モノマーの具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和モノカルボン酸モノマー；マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メタコン酸、グルタコン酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ナジック酸などの不飽和ジカルボン酸モノマーなどが挙げられる。アクリルアミドモノマーの具体例としては、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミドなどが挙げられる。メタクリルアミドモノマーの具体例としては、メタクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-ブトキシメチルメタクリルアミドなどが挙げられる。グリシジル基含有モノマーの具体例としては、アリルグリシジルエーテルなどが挙げられる。スルホン酸基含有モノマーの具体例としては、スチレンスルホン酸ナトリウム、2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸などが挙げられる。また、不飽和ニトリルモノマーの具体例としては、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、クロトンニトリルなどが挙げられる。

ポリマーBは、エチレン性不飽和カルボン酸エステルモノマー単位および極性モノマー単位の他に、共重合可能な非極性モノマー単位を含むことが可能である。所望により、共重合される非極性モノマーの具体例としては、エチレン、プロピレンなどのオレフィンモノマー：スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\beta$ -メチルスチレン、p-t-ブチルスチレンなどのスチレン系モノマーなどが挙げられる。好ましくはスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンが例示される。非極性モノマーの量は、全モノマー中、通常20重量%以下、好ましくは10重量%以下、より好ましくは5重量%以下である。20重量%を超えると概してスラリーに用いる有機液状物質に対するポリマーBの溶解度が低下するため好ましくない。

ポリマーBの分子量は、GPC法により求めた重量平均分子量(Mw)として10,000~3,000,000、好ましくは50,000~2,500,000、より好ましくは100,000~2,000,000である。分子量が低すぎると、スラリーの安定性が低下し均一な塗膜が得難くなる。分子量が高すぎると、有機液状物質に溶解し難くなり希望の組成のスラリーが得難くなる。

ポリマーBのガラス転移温度(T<sub>g</sub>)は、特に制限されないが、好ましくは50~300℃、より好ましくは70~250℃、さらに好ましくは80~200

℃である。T<sub>g</sub>が低すぎると、電池容量の温度に対する安定性が低下し、高温保存および高温使用時の電池性能が劣化する傾向がある。

ポリマーBは、乳化重合、懸濁重合、分散重合により得ることができる。また、溶液重合、放射線重合、プラズマ重合によっても得ることができる。

乳化重合、懸濁重合、分散重合において用いられる乳化剤や分散剤は、通常の乳化重合法、懸濁重合法、分散重合法などにおいて用いられるものでよく、具体例としては、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルフェニルエーテルスルホン酸ナトリウムなどのベンゼンスルホン酸塩；ラウリル硫酸ナトリウム、テトラドデシル硫酸ナトリウムなどのアルキル硫酸塩；ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ジヘキシルスルホコハク酸ナトリウムなどのスルホコハク酸塩；ラウリン酸ナトリウムなどの脂肪酸塩；ポリオキシエチレンラウリルエーテルサルフェートナトリウム塩、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルサルフェートナトリウム塩などのエトキシサルフェート塩；アルカンスルホン酸塩；アルキルエーテルリン酸エステルナトリウム塩；ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンラウリルエステル、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレンブロック共重合体などの非イオン性乳化剤などが挙げられる。これらは単独でも2種類以上を組み合わせ用いてもよい。乳化剤や分散剤の添加量は任意に設定でき、モノマー総量100重量部に対して、通常0.01～10重量部程度であるが、重合条件によっては乳化剤や分散剤を使用しなくてもよい。

このほか、分子量調整剤などの添加剤を使用できる。分子量調整剤としては、例えば、t-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタンなどのメルカプタン類；四塩化炭素、四臭化炭素などのハロゲン化炭化水素類；ターピノーレン； $\alpha$ -メチルスチレンダイマー；などを挙げることができる。これらの分子量調整剤は、重合開始前または重合途中に添加することができる。分子量調整剤は、モノマー100重量部に対して、通常0.01～10重量部、好ましくは0.1～5重量部の割合で用いられる。

重合開始剤は、通常の乳化重合、分散重合、懸濁重合などで用いられるものでよい。重合開始剤としては、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなど

の過硫酸塩；過酸化水素；ベンソイルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイドなどの有機過酸化物などがあり、これらは単独で、または酸性亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、アスコルビン酸などのような還元剤と組み合わせたレドックス系重合開始剤としても使用できる。また、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル2, 2'-アゾビスイソブチレート、4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタノイック酸)などのアゾ化合物；2, 2'-アゾビス(2-アミノジプロパン)ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン)、2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン)ジヒドロクロライドなどのアミジン化合物；などを使用することもできる。重合開始剤は単独でまたは2種類以上を組み合わせる用いることができる。重合開始剤の使用量は、モノマー総重量100重量部に対して、通常0.01～10重量部、好ましくは0.1～5重量部である。

重合温度および重合時間は、重合法や使用する重合開始剤の種類などにより任意に選択できるが、通常、重合温度は約50～200℃であり、重合時間は0.5～200時間程度である。さらに、重合に際しては通常知られている添加剤、例えばアミンなどの重合助剤を併用することもできる。

ポリマーBの製造に、アクリル酸、マレイン酸などの酸性モノマーを使用し、かつ水系媒体を使用した場合、アルカリ金属水酸化物（例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど）、アンモニア水、アミン類（モノエタノールアミンなど）などでpHを5～9、好ましくは5.8～8.2に調整することが好ましい。中でも水酸化リチウムは電池特性への影響がなく好ましい。pHが低過ぎると集電体に用いている銅箔が劣化し易くなり、高過ぎるとアルミ箔が劣化し易くなるため好ましくない。

#### 有機液状物質

本発明で使用される有機液状物質は、ポリマー粒子Aを溶解せずに分散させる分散媒であるとともに、ポリマーBを溶解させる溶媒である。さらに、本発明のバインダー組成物に活物質を加えてリチウムイオン二次電池電極用スラリーを調

製する際に、スラリーの分散媒となるものである。有機液状物質の常圧での沸点は好ましくは80℃以上、より好ましくは100℃以上である。沸点が低過ぎると、本発明のスラリーを電極製造に用いるときに、集電体への塗布が困難なことがあり、また、スラリーを集電体に塗布した後の乾燥工程でポリマー粒子が移動して電極表面に集中する現象が発生し、電極の強度が低下したり結着力が低下するなどの問題が生じやすい。ただし、電極作製時の乾燥工程では、集電体を劣化させない条件下に有機液状物質を除去する必要があることから、沸点は300℃以下であることが好ましい。

有機液状物質の具体例としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノンなどのケトン類；ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどの鎖状または環状のアミド類；ブチルアルコール、アミルアルコール、ヘキシルアルコールなどのアルコール類；乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、酢酸ブチル、安息香酸メチルなどのエステル類；など各種の極性有機液状物質が挙げられる。取り扱いの容易さ、安全性、合成の容易さなどのバランスから、鎖状または環状のアミド類、ケトン類、エステル類のうち、沸点が100～250℃のものが特に好ましい。

#### バインダー組成物

ポリマー粒子Aを有機液状物質に分散させる方法としては、ポリマー粒子Aが水に分散されている場合、分散媒置換を行うことによって有機液状物質に分散させる方法が挙げられる。分散媒置換は、用いる有機液状物質の沸点が水より高い場合は、エバポレーターなどを用いて水を蒸発させて除去すればよい。有機液状物質が水と共沸するものである場合は、水と共沸させてエバポレーターなどによってある程度水の量を減らした後にモレキュラーシーブなどの吸水剤を用いたり、逆浸透膜を用いて水分を除去すればよい。エバポレーターによる脱水に際し、必要に応じて、脱水前、脱水中、脱水後のいずれかの時点で有機液状物質を追加することができる。

有機液状物質にポリマー粒子Aを分散させる別の方法としては、水系分散媒中で製造されたポリマーをいったん凝固乾燥した後、粉碎し、粉末状ポリマーを有機液状物質に分散させる方法、および凝固乾燥したポリマーを有機液状物質と混

合し、これを粉碎する方法などがある。分散は、通常のボールミル、サンドミルなどの分散機；超音波分散機；ホモジナイザーなどを使用して行うことができる。ポリマーを粉碎し、有機液状物質に分散させることによってポリマー粒子分散物を得ることもできる。この方法であれば、有機液状物質の沸点が水より低く、かつ水と共沸しないものであってもポリマー粒子の有機液状物質分散物を調製することができる。

ポリマーBを有機液状物質に溶解させる方法は特に限定されず、例えば、乾燥したポリマーBを調製し、これをポリマー粒子Aを含む有機液状物質またはポリマー粒子Aを含まない有機液状物質に溶解させればよい。

本発明のリチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物中のポリマー粒子AとポリマーBの濃度は、両者の合計濃度として、バインダー組成物重量に基づき、0.1～70重量%、好ましくは0.5～60重量%、より好ましくは1～50重量%である。ポリマー粒子AとポリマーBとの合計量がこの範囲を外れると、電極表面が平滑でなくなったり、塗布性が低下したりする。

ポリマー粒子AとポリマーBとの比は、99：1～20：80（重量比）、好ましくは75：25～25：75である。A/B比がこの範囲を外れると、電極の柔軟性が低下したり、塗布性が低下したりする。

#### 電池電極用スラリー

本発明のリチウムイオン二次電池電極用スラリーは、活物質と、前記ポリマー粒子A、前記ポリマーBおよび有機液状物質を配合して調製される。

本発明のスラリーは、活物質に上記のバインダー組成物を加えて調製することが可能であるが、ポリマー粒子Aと有機液状物質からなる組成物およびポリマーBの有機液状物質溶液を任意の順で活物質に加えて調製することが可能であり、また、ポリマー粒子Aと有機液状物質からなる組成物およびポリマーB、有機液状物質をそれぞれ任意の順番で活物質に加えて調製することも可能である。

活物質としては、通常のリチウムイオン二次電池で使用されるものを用いることができる。負極活物質の具体例としては、フッ化カーボン、グラファイト、天然黒鉛、MCMC、PAN系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維などの炭素質材料；ポリアセンなどの導電性高分子； $Li_3N$ などのチッ化リチウム化合物；リチウム

金属、リチウム合金などのリチウム系金属； $TiS_2$ 、 $LiTiS_2$ などの金属化合物； $Nb_2O$ 、 $FeO$ 、 $Fe_2O$ 、 $Fe_3O_4$ 、 $CoO$ 、 $Co_2O_3$ 、 $Co_3O_4$ などの金属酸化物； $A_xM_yN_zO_z$ （但し、 $A$ は $Li$ 、 $P$ および $B$ から選択された少なくとも一種、 $M$ は $Co$ 、 $Ni$ および $Mn$ から選択された少なくとも一種、 $N$ は $Al$ および $Sn$ から選択された少なくとも一種、 $O$ は酸素原子を表わし、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は、それぞれ $1.10 \geq x \geq 0.05$ 、 $4.00 \geq y \geq 0.85$ 、 $2.00 \geq z \geq 0$ の範囲の数である）で表わされる複合金属酸化物またはその他の金属酸化物；などが例示される。

電池電極用スラリー中の活物質量は特に限定されないが、通常、ポリマー粒子 $A$ とポリマー $B$ の重量の和に対して重量基準で $1 \sim 1,000$ 倍、好ましくは $5 \sim 1,000$ 倍、より好ましくは $10 \sim 1,000$ 倍、とりわけ好ましくは $15 \sim 100$ 倍になるように配合する。活物質量が少な過ぎると、集電体に形成された活物質層に不活性な部分が多くなり、電極としての機能が不十分になることがある。また、活物質量が多過ぎると活物質が集電体に十分に結着されずに脱落しやすくなる。なお、スラリーに有機液状物質を追加して集電体に塗布しやすい濃度に調整することができる。

### 電極

本発明のリチウムイオン二次電池用電極は、上記本発明のスラリーから製造される。すなわち、上記スラリーを集電体に塗布し、有機液状物質を除去することによって集電体表面に形成されたマトリックス中に活物質が固定された電極を得ることができる。

集電体は、導電性材料からなるものであれば特に制限されないが、通常、鉄、銅、アルミニウム、ニッケルなどの金属製のものをを用いる。形状も特に制限されないが、通常、厚さ $0.001 \sim 0.5$  mm程度のシート状のものをを用いる。

スラリーの集電体への塗布方法も特に制限されない。例えば、ロールコーター、ナイフコーターなどの各種コーターや、ドクターブレード、浸漬、ハケ塗りなどによって塗布される。塗布する量も特に制限されないが、有機液状物質を除去した後に形成される活物質層の厚さが通常 $0.005 \sim 5$  mm、好ましくは $0.05 \sim 2$  mmになる程度の量である。有機液状物質を除去する方法も特に制限さ



れないが、通常送風乾燥炉や真空乾燥機を用いて分散媒を除去する。乾燥条件は、塗布膜表面に応力集中が起こって活物質層に亀裂が入ったり、活物質層が集電体から剥離しない程度の速度範囲の中で、できるだけ早く分散媒が揮発するように調整して除去する。

得られた電極は、電気的な導通を向上させるため、活物質と集電体の結着を高めるため、および、電極活物質の密度を高めて規定の活物質量を電池に組み込み可能にするために、圧縮成形される。圧縮成形は、加熱ロールプレス、冷間ロールプレス、平板プレスなどの汎用のプレスを用いて行う。

### 電池

本発明のリチウムイオン二次電池は、上記の電極を正極または負極の少なくとも一方に使用した電池である。

電池の製造に当たっては、上述した電極と後述する電解液と、必要に応じてセパレーターなどの部品を用いて、常法に従って製造される。例えば、次の方法が挙げられる。すなわち、正極と負極とをセパレータを介して重ね合わせ、電池形状に応じて巻く、折るなどして、電池容器に入れ、電解液を注入して封口板または安全弁を用いて封口する。さらに必要に応じてエキスパンドメタル、ヒューズ、PTC素子などの過電流防止素子、リード板などを入れ、電池内部の圧力上昇、過充放電の防止をすることもできる。電池の形状は、コイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角形、扁平型などのいずれであってもよい。

リチウムイオン二次電池の電解液は特に限定されず、負極活物質および正極活物質の種類に応じて、電池としての機能を発揮するものを選択すればよい。例えば、電解質としては、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ などリチウム系電池で常用される電解液の電解質が挙げられ、電解液の溶媒としては、エーテル類、ケトン類、ラクトン類、ニトリル類、アミン類、アミド類、硫黄化合物類、塩素化炭化水素類、エステル類、カーボネート類、ニトロ化合物類、リン酸エステル系化合物類、スルホラン系化合物類などが例示され、一般には、エチレンカーボネートおよびジエチルカーボネートなどのカーボネート類が好適である。

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例

によって限定されるものではない。実施例（および比較例）中の部は、特に断りのない限り重量部である。

実施例および比較例中、ポリマー粒子Aのゲル含量および粒子径、ポリマーBのT<sub>g</sub>、および電極の表面粗さは下記の方法で測定した。

(1) ポリマー粒子Aのゲル含量

約0.2mm厚のポリマー膜（ポリマー重量約0.2g）を空气中120℃で24時間乾燥し、さらに、120℃で24時間真空乾燥させたときの重量（D<sub>1</sub>）と、この膜を、その10.0重量倍量の電解液（エチレンカーボネート／ジエチルカーボネート＝1／3〔容量比〕）に70℃で72時間浸漬した後、200メッシュのふるいで濾過して、ふるい上に残留した不溶分を120℃で24時間真空乾燥させたものの重量（D<sub>2</sub>）を測定し、次式に従って算出した値である。

$$\text{ゲル含量 (\%)} = (D_1 / D_2) \times 100$$

(2) ポリマー粒子Aの平均粒子径：有機液状物質を除去後、透過型電子顕微鏡で20個のポリマー粒子の長径を測定し、その平均値を求める。

(3) ポリマーBのガラス転移温度（T<sub>g</sub>；℃）：JIS K7121によりDSC曲線から求める。

(4) 電極の表面粗さ：ロールプレス前の電極を1.5cm角の正方形に切り取り、スライドガラスに固定し、光学式トレーサー「フォコディン」（Dr. Ing. Perthen GmbH製）を用いて試験片表面形状を記録し、試験片固定時などに由来する撓みなどを補正した後、最大粗さ（表面の凹凸の差の最大値）および標準偏差にて評価する。

実施例 1

(ポリマー粒子A1の製造)

攪拌機付きのオートクレーブに、水2,000部、スチレン500部、ブタジエン500部、メタクリル酸メチル350部、アクリル酸メチル150部、アクリル酸-2-エチルヘキシル150部、イタコン酸50部、ジビニルベンゼン30部、ラウリル硫酸アンモニウム4部、炭酸ナトリウム10部を装入してモノマーエマルジョンを調製した。

次いで、攪拌機付きのオートクレーブに、水3,400部、エチレンジアミン

四酢酸10部、ラウリル硫酸アンモニウム10部、過硫酸カリウム20部、上記のモノマーエマルジョン10容量%を加え、80℃に加熱し、攪拌しながら1時間反応させた。次いで、過硫酸カリウム80部を水200部と共に加え、80℃に維持し、攪拌を続けながら、残りのモノマーエマルジョンを全て加えた。80℃に維持し、攪拌を続けながら、さらに4時間反応させて、乳白色のラテックスA1を得た(収率99%)。このラテックスA1中に分散されたポリマー粒子A1の平均粒子径は0.16  $\mu\text{m}$ であった。また、ポリマー粒子A1のゲル含量は97%であった。

上記のラテックスA1の未反応残留モノマーを水蒸気蒸留によって除去し、水酸化リチウムでpHを7.2に調整した。次いで、総重量の5倍量のN-メチル-2-ピロリドン(NMP)を加え、エバポレーターで水分を蒸発させ、固形分濃度が7.6重量%のポリマー粒子A1の有機液状物質分散体を得た。

#### (ポリマーB1の製造)

攪拌機付きのオートクレーブに、イオン交換水500部、メタクリル酸メチル140部、メタクリル酸60部、ラウリル硫酸アンモニウム5部、炭酸ナトリウム3部、過硫酸カリウム2部を加え、53℃に加熱し、攪拌しながら25時間反応させた。

得られたラテックス(B1)の未反応残留モノマーを減圧除去したのち、水酸化リチウムでpHを6.2に調整し、乳白色のラテックスB1を得た(収率98%)。

ラテックスB1を乾燥しポリマーB1を得た。ポリマーB1のTgは173℃であった。

該ポリマーをNMPに溶解し、ポリマー溶液B1を得た。

#### (バインダー組成物〔1〕の製造)

上記のポリマー粒子A1の有機液状物質分散体とポリマー溶液B1を、固形分重量比で3:1になるように混合した後濃度を調整し、固形分濃度5重量%のバインダー組成物〔1〕を得た。

#### (負極の製造と表面粗さの評価)

負極活物質として天然黒鉛(関西熱化学社製「NC-C」)96部に、バイン

ダー組成物〔1〕の固形分が4部となるように加え、さらにスラリーの全固形分濃度が35重量%となるようにN-メチル-2-ピロリドン（NMP）を加えた後、十分に混合して負極用スラリーを得た。この負極用スラリーをロールコーター（東洋システム社製「150WI型塗工装置」）を用いて、幅8cm、厚さ18 $\mu$ mの銅箔に塗布、有機液状物質を除去した。得られた電極の表面粗さを測定したところ、最大粗さ18 $\mu$ m、標準偏差2 $\mu$ mであった。該電極をロールプレスして厚さ95 $\mu$ mの負極電極を得た。

#### （正極の製造）

正極物質としてLiCoO<sub>2</sub> 91部に、バインダー組成物〔1〕をその固形分量が6部となるように加え、さらに、アセチレンブラック3部、NMP100部を加えて、十分に混合して正極用スラリーを得た。この正極用スラリーを負極と同様に幅8cm、厚さ18 $\mu$ mのアルミ箔に塗布、有機液状物質を除去後、ロールプレスして厚さ75 $\mu$ mの正極電極を得た。

#### （電池の製造および評価）

上記の各電極を4cm<sup>2</sup>の正方形に切断し、厚さ25 $\mu$ mのポリプロピレン製セパレータを挟み、これをエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの1：2（体積比）混合液に、電解質としてLiPF<sub>6</sub>を1mol／リットルの濃度に溶解して調製した電解液を、空気が残らないように注入し、電池を作製した。

この電池を定電流法（電流密度：0.1mA／cm<sup>2</sup>）で4.2Vに充電し、3.2Vまで放電する充放電を繰り返し、電気容量の変化を測定した。5回目の充電での電気容量は347mAh／g（負極活物質重量当たりの容量）であり、10回目の放電での容量は332mAh／gであり、100回目の充電での電気容量は314mAh／gであった。

#### 実施例2

##### （ポリマー粒子A2の製造）

攪拌機付きのオートクレーブに、水2,000部、メタクリル酸メチル500部、アクリル酸2-エチルヘキシル400部、スチレン200部、ジビニルベンゼン50部、ラウリル硫酸アンモニウム12部、炭酸ナトリウム10部を装入してモノマーエマルジョンを調製した。

次いで、水2、400部、エチレンジアミン四酢酸10部、ラウリル硫酸アンモニウム11部、過硫酸カリウム20部、上記のモノマーエマルジョン10容量%を加え、80℃に加熱し、攪拌しながら1時間反応させた。次いで、過硫酸カリウム2部を水20部と共に加え、80℃に維持し、攪拌を続けながら、残りのモノマーエマルジョンを全て加えた。80℃に維持し、攪拌を続けながら、さらに8時間反応させ、乳白色のラテックスA2を得た（収率99%）。このラテックスA2に分散されたポリマー粒子A2の平均粒子径は0.13 $\mu$ mであった。また、ポリマー粒子A2のゲル含量は97%であった。

上記のラテックスA2の未反応残留モノマーを水蒸気蒸留によって除去し、水酸化リチウムでpHを6.5に調整した。次いで、総重量の5倍量のNMPを加え、エバポレーターで水分を蒸発させ、固形分濃度が8.8%のポリマー粒子A2の有機液状物質分散体を得た。

#### （ポリマーB2の製造）

攪拌機付きのオートクレーブに、イオン交換水500部、アクリル酸メチル80部、メタクリル酸120部、ラウリル硫酸アンモニウム5部、炭酸ナトリウム3部、過硫酸カリウム2部を加え、53℃に加熱し、攪拌しながら25時間反応させた。

得られたラテックスB2の未反応残留モノマーを減圧除去したのち、水酸化リチウムでpHを6.5に調整し、乳白色のラテックスB2を得た（収率98%）。ラテックスB2を乾燥しポリマーB2を得た。ポリマーB2のT<sub>g</sub>は180℃であった。ポリマーB2をNMPに溶解し、ポリマー溶液B2を得た。

#### （バインダー組成物〔2〕の製造）

上記のポリマー粒子A2の有機液状物質分散体とポリマー溶液B2を、固形分重量比で3：1になるように混合し、固形分濃度5重量%のバインダー組成物〔2〕を得た。

#### （負極の製造）

負極活物質としてカーボン（大阪ガスケミカル社製カーボン「MCM-B」）96部に、固形分が2部となるようにバインダー組成物〔2〕を加え、スラリーの固形分濃度が45重量%になるようにNMPを加え、十分に混合して負極用スラ

リーを得た。この負極用スラリーを厚さ  $18\ \mu\text{m}$  の銅箔に塗布、乾燥した。負極の表面粗さは、最大粗さが  $16\ \mu\text{m}$ 、標準偏差が  $4\ \mu\text{m}$  であった。ロールプレスして厚さ  $82\ \mu\text{m}$  の負極電極を得た。

#### (正極の製造)

正極物質として  $\text{LiCoO}_2$  94 部に、固形分が 3 部となるようにバインダー組成物〔2〕を加え、さらに、アセチレンブラック 3 部を加えて、十分に混合して正極用スラリーを得た。この正極用スラリーを厚さ  $18\ \mu\text{m}$  のアルミ箔に塗布、乾燥、ロールプレスして厚さ  $65\ \mu\text{m}$  の正極電極を得た。

#### (電池の製造および評価)

実施例 1 と同様な方法により、電池を作製した。電池容量は、5 回目の放電での容量は  $315\ \text{mAh/g}$  であり、10 回目の放電での容量は  $311\ \text{mAh/g}$  であり、50 回目の放電での容量は  $305\ \text{mAh/g}$  であった。

#### 比較例 1

#### (電池の製造および評価)

実施例 1 で得たポリマー B 1 の代りに、カルボキシメチルエチルセルロースを用いて、実施例 1 と同様に電池を作製した。負極の表面粗さは、最大粗さが  $48\ \mu\text{m}$ 、標準偏差が  $11\ \mu\text{m}$  であった。

この電池を定電流法（電流密度： $0.1\ \text{mA/cm}^2$ ）で  $4.2\ \text{V}$  に充電し、 $3.2\ \text{V}$  まで放電する充放電を繰り返し、電池容量の変化を測定した。5 回目の放電での容量は  $337\ \text{mAh/g}$  であり、10 回目の放電での容量は  $301\ \text{mAh/g}$  であり、100 回目の放電での容量は  $242\ \text{mAh/g}$  であった。

上記の結果から、本発明のバインダー組成物を用いると電極表面が平滑になり、二次電池として良好な充放電特性を示すことが判った。

#### 産業上の利用可能性

有機液状物質に溶解しないポリマー粒子 A と該有機液状物質に溶解するアクリル系ポリマー B と、該有機液状物質を含有する本発明の液状バインダー組成物を用いれば平滑度の高い電極を製造することができ、さらに、この電極を用いて充放電特性に優れたリチウムイオン二次電池を製造することができる。

## 【国際調査報告】

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP00/07202	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. H01M 4/62			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. H01M 4/62			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2001年 日本国登録実用新案公報 1994-2001年 日本国実用新案登録公報 1994-2001年			
国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に利用した用語) WPI/L JICST 科学技術文献ファイル (JOIS)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
A	JP, 10-214629, A (日立マクセル株式会社), 11. 8月. 1998 (11. 08. 98), 【0009】～【0014】段落 (ファミリーなし)	1-13	
A	JP, 11-167921, A (日本ゼオン株式会社), 22. 6月. 1 999 (22. 06. 99), 【0010】～【0021】段落 (ファミリーなし)	1-13	
A	US, 5595841, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 21. 1月. 1997 (21. 01. 97), 第1欄第49行-第2欄第9行 &	1-13	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
国際調査を完了した日 10. 01. 01		国際調査報告の発送日 23.01.01	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 三宅正之 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO0/07202

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	JP, 8-287915, A (富士写真フイルム株式会社), 1.11 月.1996 (01.11.96), 【0004】～【0006】段落 (ファミリーなし)	



---

(注) この公表は、国際事務局（W I P O）により国際公開された公報を基に作成したものである。

なおこの公表に係る日本語特許出願（日本語実用新案登録出願）の国際公開の効果は、特許法第 1 8 4 条の 1 0 第 1 項（実用新案法第 4 8 条の 1 3 第 2 項）により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。